



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : D21C 9/16, 9/10	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/20674 (43) Date de publication internationale: 15 septembre 1994 (15.09.94)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP94/00546 (22) Date de dépôt international: 24 février 1994 (24.02.94) (30) Données relatives à la priorité: 9300196 2 mars 1993 (02.03.93) BE (71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): SOLVAY INTEROX S.A. [BE/BE]; Rue du Prince-Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): DEVENYNS, Johan [BE/BE]; Pronkerwtlaan 30, B-1020 Bruxelles (BE). TROUGHTON, Nicholas, A. [GB/BE]; Boulevard Emile-Bockstael 67, B-1020 Bruxelles (BE). DESPREZ, François [FR/BE]; Rue Geleystbeek 117, B-1180 Bruxelles (BE). (74) Mandataires: DECAMPS, Alain etc.; Solvay S.A., Département de la Propriété Industrielle, 310, rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles (BE).	(81) Etats désignés: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CZ, FI, JP, KR, KZ, LK, LV, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SK, UA, US, UZ, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: CHEMICAL PAPER PULP DELIGNIFICATION METHOD (54) Titre: PROCEDE POUR LA DELIGNIFICATION D'UNE PATE A PAPIER CHIMIQUE (57) Abstract <p>A chemical paper pulp delignification method comprising a series of chlorinated reagent-free steps, i.e. an oxygen treatment step, a pulp decontamination step using a metal ion sequestering agent, an alkaline hydrogen peroxide treatment step and a peroxyacid treatment step.</p> (57) Abrégé <p>Procédé pour la délignification d'une pâte à papier chimique au moyen d'une séquence d'étapes de traitement exempte de réactifs chlorés comportant, dans l'ordre, une étape de traitement à l'oxygène, une étape de traitement décontaminant de la pâte en ses ions métalliques, une étape au peroxyde d'hydrogène alcalin et une étape avec un peroxyacide.</p>		



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : D21C 9/16, 9/10	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/20674 (43) Date de publication internationale: 15 septembre 1994 (15.09.94)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP94/00546</p> <p>(22) Date de dépôt international: 24 février 1994 (24.02.94)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 9300196 2 mars 1993 (02.03.93) BE</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY INTEROX S.A. [BE/BE]; Rue du Prince-Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DEVENYNS, Johan [BE/BE]; Pronkerwilaan 30, B-1020 Bruxelles (BE). TROUGHTON, Nicholas, A. [GB/BE]; Boulevard Emile-Bockstaël 67, B-1020 Bruxelles (BE). DESPREZ, François [FR/BE]; Rue Geleystbeek 117, B-1180 Bruxelles (BE).</p> <p>(74) Mandataires: DECAMPS, Alain etc.; Solvay S.A., Département de la Propriété Industrielle, 310, rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles (BE).</p>	<p>(81) Etats désignés: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CZ, FI, JP, KR, KZ, LK, LV, MG, MN, MW, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SK, UA, US, UZ, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: CHEMICAL PAPER PULP DELIGNIFICATION METHOD</p> <p>(54) Titre: PROCEDE POUR LA DELIGNIFICATION D'UNE PATE A PAPIER CHIMIQUE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A chemical paper pulp delignification method comprising a series of chlorinated reagent-free steps, i.e. an oxygen treatment step, a pulp decontamination step using a metal ion sequestering agent, an alkaline hydrogen peroxide treatment step and a peroxyacid treatment step.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Procédé pour la délignification d'une pâte à papier chimique au moyen d'une séquence d'étapes de traitement exemptes de réactifs chlorés comportant, dans l'ordre, une étape de traitement à l'oxygène, une étape de traitement décontaminant de la pâte en ses ions métalliques, une étape au peroxyde d'hydrogène alcalin et une étape avec un peroxyacide.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brézil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo			SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kazakhstan	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CN	Chine	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MC	Monaco	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MD	République de Moldova	UA	Ukraine
ES	Espagne	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	ML	Mali	UZ	Ouzbékistan
FR	France	MN	Mongolie	VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Procédé pour la délignification d'une pâte à papier chimique

L'invention concerne un procédé de délignification d'une pâte à papier chimique.

Il est connu de traiter les pâtes à papier chimiques écrues obtenues par cuisson de matières cellulosiques en présence de réactifs chimiques au moyen d'une séquence d'étapes de traitement 5 délignifiant et blanchissant impliquant la mise en oeuvre de produits chimiques oxydants. La première étape d'une séquence classique de blanchiment de pâte chimique a pour objectif de parfaire la délignification de la pâte écrue telle qu'elle se présente après l'opération de cuisson. Cette première étape 10 délignifiante est traditionnellement réalisée en traitant la pâte écrue par du chlore en milieu acide ou par une association chlore - dioxyde de chlore, en mélange ou en séquence, de façon à réagir avec la lignine résiduelle de la pâte et donner naissance à des chlorolignines qui pourront être extraites de la pâte par solubi- 15 lisation de ces chlorolignines en milieu alcalin dans une étape de traitement ultérieure.

Pour des raisons diverses, il s'avère utile, dans certaines situations, de pouvoir remplacer cette première étape déligni- 20 fiante par un traitement qui ne fasse plus appel à un réactif chloré.

On a déjà proposé de traiter une pâte kraft par une première étape à l'oxygène suivie d'une étape de traitement avec un séquestrant des ions métalliques et ensuite d'une troisième étape 25 avec du peroxyde d'hydrogène alcalin (demande de brevet européen EP-0512590 au nom de EKA NOBEL). On a aussi proposé une séquence identique dans laquelle on effectue une deuxième étape au peroxyde d'hydrogène alcalin ("Preprints of the International Pulp Bleaching Conference", "Production of Bleached Chemical Pulp in 30 the Future", Stockholm, 11-14 juin 1991, vol. 3, pages 23-33,

- 2 -

J. BASTA et al., "Reducing Levels of AOX - Part 3 - Lowering of Kappa No. Prior to ClO₂ Bleaching").

5 Les pâtes obtenues après mise en oeuvre de ces procédés connus ne sont cependant pas suffisamment délignifiées pour permettre le remplacement des pâtes délignifiées par des réactifs chlorés. De plus, elles présentent un niveau de blancheur inférieur aux pâtes traitées par les réactifs chlorés.

10 L'invention vise à remédier aux inconvénients des procédés connus en fournissant un procédé qui réalise une délignification efficace de la pâte chimique écrue qui permette l'obtention de pâtes présentant de hautes qualités intrinsèques sans nécessiter l'emploi de réactifs chlorés.

15 A cet effet, l'invention concerne un procédé pour la délignification d'une pâte à papier chimique au moyen d'une séquence d'étapes de traitement exempte de réactifs chlorés selon laquelle on met en oeuvre des réactifs choisis parmi l'oxygène, les séquestrants des ions métalliques et le peroxyde d'hydrogène, caractérisé en ce que la séquence comporte les étapes successives suivantes :

20

O Q P A

où O désigne une étape de traitement à l'oxygène,

Q désigne une étape de décontamination de la pâte en ses ions métalliques,

25 P désigne une étape de traitement au peroxyde d'hydrogène alcalin, et

A désigne une étape de traitement avec un peroxyacide.

30 Selon l'invention, par pâte à papier chimique, on entend désigner les pâtes ayant subi un traitement délignifiant en présence de réactifs chimiques tels que le sulfure de sodium en milieu alcalin (cuisson kraft ou au sulfate), l'anhydride sulfureux ou un sel métallique de l'acide sulfureux en milieu acide (cuisson au sulfite ou au bisulfite). Les pâtes semi-chimiques telles que celles où la cuisson a été réalisée à l'aide d'un sel de l'acide sulfureux en milieu neutre (cuisson au sulfite neutre encore appelée cuisson NSSC) peuvent aussi être

35 blanchies par le procédé selon l'invention, de même que les pâtes

obtenues par des procédés utilisant des solvants, telles que les pâtes ORGANOSOLV, ALCELL [®], ORGANOCELL [®] et ASAM décrites dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, vol. A18, 1991, pages 568 et 569.

5 L'invention s'adresse particulièrement aux pâtes ayant subi une cuisson kraft. Tous les types de bois utilisés pour la production de pâtes chimiques conviennent pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention et, en particulier ceux utilisés pour
10 les pâtes kraft, à savoir les bois résineux comme, par exemple, les diverses espèces de pins et de sapins et les bois feuillus comme, par exemple, le hêtre, le chêne, l'eucalyptus et le charme.

Selon l'invention, la première étape de la séquence de traitement est une étape à l'oxygène (étape 0). Cette étape à
15 l'oxygène s'effectue par mise en contact de la pâte avec de l'oxygène gazeux sous une pression comprise entre 20 et 1000 kPa en présence d'un composé alcalin en quantité telle que le poids de composé alcalin par rapport au poids de pâte sèche soit compris entre 0,5 et 5 %. La température de l'étape à l'oxygène
20 doit généralement être supérieure à 70 °C et, de préférence, à 80 °C. Il convient aussi que cette température soit habituellement inférieure à 130 °C et, de préférence, à 120 °C. La durée du traitement par l'oxygène doit être suffisante pour que la réaction de l'oxygène avec la lignine contenue dans la pâte soit
25 complète. Elle ne peut cependant pas excéder trop fortement ce temps de réaction sous peine d'induire des dégradations dans la structure des chaînes cellulosiques de la pâte. En pratique, elle sera supérieure à 30 minutes et, de préférence, à 40 minutes. Habituellement, elle sera aussi inférieure à 120
30 minutes et, de préférence, à 80 minutes. Le traitement de la pâte par l'oxygène peut aussi se faire en présence d'un agent protecteur de la cellulose tel que les sels solubles de magnésium, les agents séquestrants organiques comme les acides polycarboxyliques ou phosphoniques. Les sels de magnésium sont
35 préférés, en particulier, le sulfate de magnésium heptahydraté employé à raison de 0,02 à 1 % en poids par rapport à la pâte

sèche.

La consistance en pâte lors de l'étape 0 n'est généralement pas inférieure à 8 % en poids de matières sèches et, de préférence, pas inférieure à 10 %. Cette consistance ne dépasse habituellement pas 30 % en poids de matières sèches et, de préférence, 25 %.

En variante, l'étape 0 peut aussi être effectuée en présence de peroxyde d'hydrogène (étape 0p). La quantité de peroxyde d'hydrogène que l'on peut incorporer à l'étape 0 n'est généralement pas inférieure à 0,2 g H₂O₂ pour 100 g de pâte sèche et, le plus souvent, pas inférieure à 0,5 g. De même on ne dépassera habituellement pas 2,5 g H₂O₂ pour 100 g de pâte sèche et, le plus souvent, pas 2 g.

Selon l'invention, la deuxième étape de traitement est une étape de décontamination de la pâte en ses ions métalliques (étape Q). Selon l'invention, l'étape Q consiste à traiter la pâte par au moins un agent séquestrant tel qu'un phosphate ou polyphosphate inorganique, comme, par exemple, un pyrophosphate ou un métaphosphate de métal alcalin, un polycarboxylate ou un aminopolycarboxylate organique comme, par exemple, les acides tartrique, citrique, gluconique, diéthylènetriaminepentaacétique, cyclohexanediaminetétraacétique et leurs sels, l'acide poly- α -hydroxyacrylique et ses sels ou un polyphosphonate organique comme les acides éthylènediaminetétraméthylènéphosphonique, diéthylènetriaminepenta(méthylènéphosphonique), cyclohexanediaminetétraméthylènéphosphonique et leurs sels. L'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) a donné d'excellents résultats.

L'étape Q peut aussi, en variante, consister en un traitement par un acide exempt d'un séquestrant. Par acide, on entend désigner les anhydrides ou les acides inorganiques tels que l'anhydride sulfureux et les acides sulfurique, sulfureux, chlorhydrique, et nitrique ou leurs sels acides, ainsi que les acides organiques tels que les acides carboxyliques ou phosphoniques ou leurs sels acides. L'anhydride sulfureux ou les bisulfites de métal alcalin ou alcalino-terreux conviennent bien. Par bisulfite on entend désigner les sels acides de l'acide sulfureux

- 5 -

répondant à la formule $\text{Me}(\text{HSO}_3)_n$, dans laquelle Me symbolise un atome de métal de valence n, n étant un nombre entier valant 1 ou 2.

5 Lorsqu'un séquestrant est présent, on peut aussi ajouter une faible quantité d'acide à l'étape Q.

10 La quantité d'acide à mettre en oeuvre dépendra du type de bois et de la quantité d'impuretés métalliques qu'il contient. En général, on mettra en oeuvre une quantité d'acide telle que le pH de la pâte soit supérieur à environ 5 et, de préférence, environ 5,5. De même, on ajustera souvent la quantité d'acide pour que le pH ne dépasse pas 7 et, de préférence, pas 6,5. Lorsque l'étape Q est exempte de séquestrant, le pH sera réglé de manière à rendre le milieu sensiblement plus acide, c'est-à-dire, inférieur à pH 5 et, de préférence à 4,5. Généralement, on évit-

15 tera, afin de ne pas dégrader la pâte, de descendre en dessous de pH 2,0 et, de préférence, en dessous de pH 2,5.

20 Lorsqu'il est présent, le séquestrant est généralement mis en oeuvre à l'étape Q en quantité inférieure à 1,5 g de séquestrant pour 100 g de pâte sèche. Le plus souvent, cette quantité est inférieure à 1,0 g de séquestrant pour 100 g de pâte sèche.

25 L'étape Q s'effectue généralement à une pression voisine de la pression atmosphérique et à une température suffisante pour assurer une consommation efficace de l'acide et/ou du séquestrant et, dans le même temps pas trop élevée pour ne pas dégrader la cellulose et ne pas grever le coût énergétique des moyens de chauffage mis en oeuvre dans ladite étape. En pratique, une température d'au moins 40 °C et, de préférence, d'au moins 50 °C convient bien. De même, il est avantageux que la température ne

30 dépasse pas 100 °C et, de préférence pas 90 °C. Les meilleurs résultats ont été obtenus à environ 60 °C.

35 La durée de l'étape Q doit être suffisante pour assurer une réaction complète. Bien que des durées plus longues soient sans influence sur le taux de délignification de la pâte ainsi que sur ses qualités de résistance intrinsèques, il n'est pas conseillé de prolonger la durée de la réaction au-delà de celle nécessaire

à l'achèvement de la réaction de façon à limiter les coûts d'investissement et les coûts énergétiques de chauffage de la pâte. En pratique, la durée du prétraitement peut varier dans de larges proportions selon le type d'équipement utilisé, le choix de l'acide, la température et la pression, par exemple de 15 minutes environ à plusieurs heures. Des durées d'au moins 10 minutes et, de préférence, d'au moins 15 minutes sont en général suffisantes. De même, il importe que les durées de prétraitement ne dépassent pas 60 minutes et, de préférence pas 40 minutes. Une durée d'environ 30 minutes a donné d'excellents résultats.

L'étape Q s'effectue généralement à une consistance en pâte d'au moins 2 % de matières sèches et, de préférence, d'au moins 2,5 % de matières sèches. Le plus souvent, cette consistance ne dépasse pas 15 % et, de préférence pas 10 %. La consistance d'environ 3 % de matières sèches a donné d'excellents résultats.

Selon l'invention, la troisième étape de traitement est une étape au peroxyde d'hydrogène alcalin (étape P). La nature de l'alcali doit être telle que celui-ci présente une bonne efficacité d'extraction de la lignine oxydée en même temps qu'une bonne solubilité. Un exemple d'un tel alcali est l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse. La quantité d'alcali à mettre en oeuvre doit être suffisante pour maintenir le pH au-dessus de 10 et, de préférence au-dessus de 11. La quantité d'alcali doit aussi être ajustée pour assurer une consommation complète du peroxyde à la fin de la réaction. En pratique, des quantités d'alcali comprises entre 1 et 3 g d'alcali pour 100 g de pâte sèche conviennent bien. On utilisera, en plus de ces quantités d'alcali une quantité de peroxyde d'hydrogène supérieure à 0,3 g H_2O_2 /100 g de pâte sèche et, de préférence, supérieure à 0,5 g/100 g de pâte sèche. Il convient aussi que les quantités de peroxyde d'hydrogène soient généralement inférieures à 5,0 g H_2O_2 /100 g de pâte sèche et, de préférence, inférieures à 4,0 g/100 g de pâte sèche.

La température de l'étape P doit être ajustée de façon à rester au moins égale à 50 °C et, de préférence à 70 °C. Elle doit aussi ne pas dépasser 100 °C et, de préférence, ne pas

- 7 -

dépasser 95 °C. Une température de 90 °C a donné d'excellents résultats.

La durée de l'étape P doit être suffisante pour que la réaction de blanchiment soit aussi complète que possible. Elle ne peut cependant pas excéder trop fortement ce temps de réaction sous peine d'induire une rétrogradation de la blancheur de la pâte. En pratique, elle sera fixée à une valeur d'au moins 60 minutes et, de préférence, d'au moins 90 minutes. Elle devra aussi le plus souvent ne pas dépasser 600 et, de préférence, 500 minutes. Une combinaison des conditions de température et de durée d'environ 90 °C et d'environ 120 minutes a donné de bons résultats.

La consistance de l'étape P est généralement choisie inférieure ou égale à 40 % en poids de matières sèches et, de préférence, à 30 % de matières sèches. Elle ne sera souvent pas inférieure à 5 % et, de préférence, pas inférieure à 8 %. Une consistance de 10 % a donné de bons résultats.

Une variante intéressante au procédé selon l'invention consiste à introduire dans l'étape P de l'oxygène gazeux, en mélange avec le peroxyde d'hydrogène (étape Po ou Op).

Selon l'invention, la quatrième étape de la séquence de traitement est une étape au peroxyacide (étape A). Par peroxyacide, on entend désigner tous les acides comportant dans leur molécule au moins un groupe perhydroxyle -O-O-H ou encore un sel d'ammonium ou d'un métal quelconque de cet acide. Les peroxyacides selon l'invention peuvent indifféremment appartenir à la famille des peroxyacides inorganiques ou organiques.

Selon une première variante de l'invention, le peroxyacide est un peroxyacide inorganique. Les peroxyacides inorganiques conformes à l'invention peuvent comporter un ou plusieurs groupes perhydroxyle. Les peroxyacides inorganiques comportant un seul groupe perhydroxyle sont cependant préférés. Des exemples de tels peroxyacides inorganiques sont les peroxyacides sulfurique, sélénique, tellurique, phosphoriques, arsénique et silicique. De bons résultats ont été obtenus avec l'acide monoperoxy-sulfurique.

Lorsque le peroxyacide inorganique est l'acide monoperoxy-

sulfurique, on utilise de préférence une solution aqueuse d'acide de Caro qui contient généralement du peroxyde d'hydrogène en faible quantité et un excès important d'acide sulfurique en mélange avec l'acide monoperoxsulfurique. Des solutions aqueuses contenant 25 à 40 % en poids d'acide monoperoxsulfurique, 1 à 5 % en poids de peroxyde d'hydrogène et 40 à 60 % d'acide sulfurique conviennent bien. Il est cependant recommandé de maintenir la teneur en peroxyde d'hydrogène à une valeur basse, par rapport à celle de l'acide monoperoxsulfurique, de préférence celle pour laquelle le rapport pondéral acide peroxymonosulfurique / peroxyde d'hydrogène est supérieur à 10, afin de préserver les propriétés mécaniques de la pâte traitée.

Selon une deuxième variante de l'invention, le peroxyacide est un peroxyacide organique. Les peroxyacides organiques conformes à l'invention sont sélectionnés parmi l'acide performique et les peroxyacides aliphatiques ou aromatiques.

Lorsque le peroxyacide organique est un peroxyacide aliphatique, il est sélectionné parmi les peroxyacides comportant de un à trois groupes percarboxyliques.

Les peroxyacides aliphatiques comportant un seul groupe percarboxylique comprennent généralement une chaîne alkyle saturée linéaire ou ramifiée de moins de 11 atomes de carbone et, de préférence, de moins de 6 atomes de carbone. Des exemples de tels peroxyacides sont les acides peroxyacétique, peroxypropanoïque, peroxybutanoïques et peroxy-pentanoïques. L'acide peroxyacétique est particulièrement préféré en raison de son efficacité et de la relative simplicité de ses méthodes de préparation.

Les peroxyacides aliphatiques comportant deux et trois groupes percarboxyliques sont sélectionnés parmi les di- et triperoxyacides carboxyliques comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée de moins de 16 atomes de carbone. Dans le cas des diperoxyacides, on préfère que les deux groupements percarboxyliques substituent des atomes de carbone situés en position alpha-omega l'un par rapport à l'autre. Des exemples de tels diperoxyacides sont l'acide 1,6-diperoxyhexanedioïque, l'acide 1,8-diperoxyoctanedioïque et l'acide 1,10-diperoxydécanedioïque,

et l'acide 1,12-diperoxydodécanedioïque. Un exemple de triperoxyacide est l'acide triperoxycitrique.

Les peroxyacides aromatiques sont sélectionnés parmi ceux qui comportent au moins un groupement peroxy-carboxylique par noyau benzénique. De préférence, on choisira les peroxyacides aromatiques qui ne comportent qu'un seul groupement peroxy-carboxylique par noyau benzénique. Un exemple d'un tel acide est l'acide peroxybenzoïque.

Une autre variante du procédé selon l'invention consiste à choisir un peroxyacide organique substitué par tout substituant fonctionnel organique. Par substituant fonctionnel organique, on entend désigner un groupement fonctionnel tel que le groupement carbonyle (cétone, aldéhyde ou acide carboxylique), le groupement alcool, les groupements contenant de l'azote tels que les groupements nitrile, nitro, amine et amide, les groupements contenant du soufre tels que les groupements sulfo et mercapto.

Des mélanges de différents peroxyacides inorganiques et/ou organiques sont également bien adaptés.

Le peroxyacide peut indifféremment être mis en oeuvre à l'état d'une solution de peroxyacide ou encore sous forme d'une solution d'un sel d'ammonium, de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux de ce peroxyacide. Par solution on entend désigner une solution dans l'eau ou dans un solvant organique. Les mélanges de solvants organiques conviennent également pour la mise en solution des peroxyacides conformément à l'invention, de même que les mélanges d'eau avec un ou de plusieurs solvants organiques miscibles à l'eau. Les solutions aqueuses sont préférées.

La quantité de peroxyacide à mettre en oeuvre dans l'étape A peut varier dans une large gamme. Elle dépend du type de bois utilisé et de l'efficacité des traitements de cuisson et de déli-gnification qui ont précédé. En pratique, on met généralement en oeuvre une quantité de peroxyacide qui n'est pas inférieure à 0,2 g d'équivalent H_2O_2 pour 100 g de pâte sèche et, de préférence, pas inférieure à 0,5 g/100 g pâte sèche. Par équivalent H_2O_2 , on entend désigner la quantité de peroxyde d'hydrogène qui

contient une quantité identique d'oxygène actif. Habituellement, on ne dépassera pas une quantité de peroxyacide de 3 g d'équivalent H_2O_2 pour 100 g de pâte sèche et, de préférence, 2 g d'équivalent H_2O_2 /100 g pâte sèche.

5 L'étape A de traitement au peroxyacide peut aussi être réalisée en présence d'un ou plusieurs additifs compatibles avec les peroxyacides tels que, par exemple, des tensioactifs, des stabilisants du peroxyacide, des inhibiteurs de dépolymérisation des fibres cellulosiques et des agents anti-corrosion. Des exemples
10 de tels additifs sont les tensio-actifs anioniques, les tensio-actifs non-ioniques, les sels solubles de Mg et les séquestrants des ions métalliques. En règle générale, lorsqu'ils sont présents, la quantité de ces additifs mise en oeuvre ne dépasse pas 3 g pour 100 g de pâte sèche et, de préférence, ne dépasse
15 pas 2,5 g pour 100 g de pâte sèche.

L'étape A de traitement au peroxyacide selon l'invention peut s'effectuer dans une large gamme de températures. En général, on effectuera le traitement au peroxyacide à une température d'au moins 40 °C et, de préférence d'au moins 60 °C. De
20 même, cette température ne dépasse généralement pas 100 °C et, de préférence, pas 95 °C. Une température de 90 °C a conduit à de bons résultats.

Généralement, on effectue le traitement avec le peroxyacide organique à pression atmosphérique. La durée de ce traitement
25 dépend de la température et de l'essence du bois ayant servi à préparer la pâte, ainsi que de l'efficacité de la cuisson et des étapes qui ont précédé. Des durées comprises entre environ 60 minutes et environ 500 minutes conviennent bien. Une durée de 120 minutes a donné d'excellents résultats.

30 Le pH de l'étape A de traitement au peroxyacide peut se situer aussi bien dans la gamme des pH acides que des pH alcalins. On préfère cependant les pH modérément acides. En pratique, on préfère fixer le pH initial à une valeur d'au moins 3,5. On ne dépassera généralement pas un pH initial de 5. Un pH
35 initial de 4 a conduit à de bons résultats.

La consistance en pâte de l'étape A de traitement au peroxy-

acide est généralement choisie inférieure ou égale à 40 % en poids de matières sèches et, de préférence, à 30 % de matières sèches. Elle ne sera souvent pas inférieure à 5 % et, de préférence, pas inférieure à 8 %. Une consistance de 10 % a donné de bons résultats.

Il peut être intéressant, en variante, de faire précéder la séquence d'étapes de traitement selon l'invention par au moins un lavage ou une étape de prétraitement décontaminant au moyen d'une solution aqueuse acide et/ou d'une solution d'un séquestrant des ions métalliques (étape 0). Ce lavage ou cette étape a pour but d'extraire de la pâte les impuretés présentes sous forme d'ions métalliques qui sont nuisibles au bon déroulement des opérations de blanchiment et/ou de délignification. Tous les acides inorganiques ou organiques utilisés en solution aqueuse, seuls ou en mélange conviennent. Les acides forts inorganiques tels que, par exemple, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique conviennent bien.

Il est avantageux que le lavage ou le prétraitement décontaminant acide soit réalisé en présence d'un agent séquestrant des ions métalliques. A cette fin, les acides organiques de la classe des acides aminopolycarboxyliques ou aminopolyphosphoniques ou leurs sels de métaux alcalins de même que les mélanges de ces acides ou leurs sels avec les acides forts inorganiques cités plus haut conviennent particulièrement bien. Des exemples d'acides aminopolycarboxyliques adéquats sont l'acide diéthylènetriaminépentaacétique, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide cyclohexanediaminetétraacétique (CDTA) et l'acide nitrilotriacétique (NTA). L'acide diéthylènetriaminépentaacétique (DTPA) est préféré. Des exemples d'acides aminopolyphosphoniques sont l'acide diéthylènetriaminépenta(méthylènegphosphonique) (DTPMPA), l'acide éthylènediaminetétra(méthylènegphosphonique) (EDTMPA), l'acide cyclohexanediaminetétraméthylènegphosphonique (CDTMPA) et l'acide nitrilotri(méthylènegphosphonique). Le DTPMPA est préféré.

Les conditions opératoires du prétraitement décontaminant ne sont pas critiques. Elles doivent être déterminées dans

chaque cas particulier en fonction du type de pâte à papier et de l'appareillage dans lequel s'effectue le traitement. D'une manière générale, il convient de fixer le choix de l'acide et la quantité mise en oeuvre pour imposer au milieu un pH inférieur à 7, par exemple compris entre environ 1 et environ 6,5. Des pH spécialement avantageux sont ceux compris entre environ 3,0 et environ 6,0. La température et la pression ne sont pas critiques, la température ambiante et la pression atmosphérique convenant généralement bien. La durée du prétraitement peut varier dans de larges proportions selon le type d'équipement utilisé, le choix de l'acide, la température et la pression, par exemple de 15 minutes environ à plusieurs heures.

Selon l'invention, il est aussi possible de faire suivre la séquence d'étapes de traitement par une étape de délignification supplémentaire d'extraction alcaline au moyen d'un hydroxyde ou d'un carbonate d'un métal alcalin ou alcalino-terreux (étape E). On peut également la faire suivre par une étape au peroxyde d'hydrogène (étape P). On peut aussi la faire suivre par une étape d'extraction alcaline renforcée par du peroxyde d'hydrogène (étape Ep), par de l'oxygène (étape Eo), ou par les deux réactifs oxygène et peroxyde d'hydrogène en même temps (étape Eop).

Lorsque l'on vise l'obtention d'une pâte à papier délignifiée et blanchie jusqu'à de hauts niveaux de blancheur, il est aussi possible, en variante, de compléter le procédé de délignification selon l'invention par une ou plusieurs étapes de blanchiment dans lesquelles on met en oeuvre des réactifs connus sélectionnés parmi le peroxyde d'hydrogène, le dioxyde de chlore et l'hypochlorite de sodium.

Le procédé conforme à l'invention s'applique à la délignification de toute espèce de pâte chimique. Il convient bien pour délignifier les pâtes kraft et les pâtes au sulfite. Il est particulièrement bien adapté au traitement des pâtes kraft.

Les exemples qui suivent sont donnés dans le but d'illustrer l'invention, sans pour autant en limiter sa portée.

Exemples 1R et 2R (non conformes à l'invention)

Un échantillon de pâte de résineux ayant subi une cuisson

kraft (blancheur initiale 27,9 °ISO mesurée selon la norme ISO 2470 (1977), indice kappa 26,7 mesuré selon la norme SCAN C1-59 (1959) et degré de polymérisation 1680 exprimé en nombre d'unités glucosiques et mesuré selon la norme SCAN C15-62 (1962) a été traité suivant une séquence de 2 étapes commençant par une étape à l'oxygène gazeux sous pression (étape 0), suivie par une étape avec de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) en milieu acide (étape Q).

Les conditions opératoires des deux premières étapes communes aux 2 exemples 1R et 2R ont été les suivantes :

1re étape : étape à l'oxygène (étape 0) :

	pression, kPa :	600
	teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	4
	teneur en $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, g/100g pâte sèche :	0,5
15	température, degrés C :	120
	durée, min :	60
	consistance, % en poids de matière sèche :	12

2e étape : étape au DTPA (étape Q) :

	teneur en DTPA, g/100g pâte sèche :	0,5
20	température, degrés C :	60
	durée, min :	30
	consistance, % en poids de matière sèche :	3

On a ensuite effectué un traitement au moyen de la même quantité de peroxyde d'hydrogène appliqué en une étape unique (exemple 1R) ou en deux étapes successives (exemple 2R).

	<u>Exemple 1R</u>	<u>Exemple 2R</u>
<u>3e étape</u> : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :		
	teneur en H_2O_2 , g/100g pâte sèche :	4
	teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	3,2
30	température, degrés C :	90
	durée, min :	120
	consistance, % en poids de matière sèche :	10
<u>4e étape</u> : étape au peroxyde d'hydrogène (étape P) :		
	teneur en H_2O_2 , g/100g pâte sèche :	-
35	teneur en NaOH, g/100g pâte sèche :	-
	température, degrés C :	-

- 14 -

durée, min : - 120
consistance, % en poids de matière sèche : - 10

A l'issue du traitement, on a mesuré l'indice kappa de la
pâte obtenue ainsi que son degré de polymérisation et sa
5 blancheur.

Les résultats obtenus sont donnés au tableau qui suit :

Exemple No.	Blancheur finale °ISO	Indice kappa	DP final
1R	76,5	6,3	1050
2R	77,6	5,7	990

Exemples 3 et 4 : (conformes à l'invention)

On a reproduit l'exemple 2R, en remplaçant cependant dans la
quatrième étape le peroxyde d'hydrogène par de l'acide peroxyacé-
10 tique (Exemple 3) ou par de l'acide monoperoxysulfurique (acide
de Caro, Exemple 4). Les conditions opératoires de température,
durée et consistance ont été les mêmes qu'aux étapes 3 et 4 de
l'exemple 2R. Le pH initial de la quatrième étape a été de 4
dans chacun des deux exemples 3 et 4.

15 Les quantités de réactif mises en oeuvre ont été les
suivantes :

	<u>Exemple 3</u>	<u>Exemple 4</u>
teneur en $\text{CH}_3\text{-CO}_3\text{H}$, g/100g pâte sèche :	2,24	-
teneur en H_2SO_5 , g/100g pâte sèche :	-	3,35
20 teneur en DTPMPNa_7 , g/100g pâte sèche :	1,0	-
teneur en $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, g/100g pâte sèche :	-	0,5

où DTPMPNa_7 symbolise le sel heptasodique de l'acide diéthylène-
triaminepenta(méthylènegosphonique).

Les teneurs de 2,24 % de $\text{CH}_3\text{-CO}_3\text{H}$ et de 3,35 % de H_2SO_5
25 représentent une quantité d'oxygène actif équivalente à 1 % de
peroxyde d'hydrogène, soit la moitié de ce qui a été introduit à
la quatrième étape de l'exemple 2R.

L'acide de Caro utilisé à l'exemple 4 était une solution

- 15 -

aqueuse contenant 28,3 % en poids d'acide monoperoxysulfurique, 1,1 % en poids de peroxyde d'hydrogène et 57,8 % en poids d'acide sulfurique.

Les résultats obtenus ont été :

Exemple No.	Nature du peracide	pH final	Blancheur finale °ISO	Indice kappa final	DP final
3	CH ₃ CO ₃ H	3,5	75,8	3,4	1090
4	H ₂ SO ₅	2,5	71,0	3,4	1010

5 Exemples 5 et 6 : (conformes à l'invention)

La pâte obtenue aux exemples 3 et 4 a été soumise à une cinquième étape d'extraction alcaline en présence de 1,7 % de NaOH et 1 % de peroxyde d'hydrogène.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Exemple No.	Blancheur finale °ISO	Indice kappa final	DP final
5	85,1	2,1	1020
6	83,8	2,4	910

10 La quantité totale de réactifs oxydants mise en oeuvre dans les séquences des exemples 1R, 2R, 5 et 6 correspond à une même quantité d'oxygène actif équivalente à 4 g de peroxyde d'hydrogène pour 100g de pâte sèche. On voit que les séquences 5 et 6 selon l'invention permettent d'obtenir une pâte mieux déli-
 15 gnifiée, de blancheur plus élevée et de degré de polymérisation comparable à celles des séquences O Q P et O Q P P de l'art antérieur.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé pour la délignification d'une pâte à papier chimique au moyen d'une séquence d'étapes de traitement exempte de réactifs chlorés selon laquelle on met en oeuvre des réactifs choisis parmi l'oxygène, les séquestrants des ions métalliques et le peroxyde d'hydrogène, caractérisé en ce que ladite séquence comporte les étapes successives suivantes :

O Q P A

où O désigne une étape de traitement à l'oxygène,

Q désigne une étape de décontamination de la pâte en ses ions métalliques

P désigne une étape de traitement au peroxyde d'hydrogène alcalin

A désigne une étape de traitement avec un peroxyacide.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le peroxyacide est un peroxyacide inorganique.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le peroxyacide est un peroxyacide organique.

4 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le peroxyacide inorganique est de l'acide monoperoxy sulfurique.

5 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le peroxyacide organique est de l'acide peroxyacétique.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la première étape à l'oxygène est effectuée en présence de peroxyde d'hydrogène.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on réalise avant l'étape de traitement à l'oxygène une étape de traitement préliminaire avec un séquestrant des ions métalliques.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on fait suivre la séquence d'étapes de

- 17 -

traitement par une étape d'extraction alcaline au moyen d'un hydroxyde ou d'un carbonate d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

5 9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'étape d'extraction alcaline est effectuée en présence d'oxygène et/ou de peroxyde d'hydrogène.

10 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on fait suivre la séquence d'étapes de traitement délignifiant par une ou plusieurs étapes de blanchiment dans lesquelles on met en oeuvre des réactifs connus sélectionnés parmi le peroxyde d'hydrogène, le dioxyde de chlore et l'hypochlorite de sodium.

15 11 - Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 à la délignification et au blanchiment des pâtes kraft et des pâtes au sulfite.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interns 1 Application No

PCT/EP 94/00546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 5 D21C9/16 D21C9/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 5 D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP,A,0 578 305 (SOLVAY INTEROX) 12 January 1994 see example 4 ---	1,3,5, 8-11
Y	EP,A,0 480 469 (REPAP TECHNOLOGIES INC.) 15 April 1992 see claims; examples 7,9 ---	1,10,11
A	---	3,5,7-9
Y	EP,A,0 512 590 (EKA NOBEL AB) 11 November 1992 cited in the application see the whole document ---	1,10,11
A	WO,A,92 21814 (INTEROX INTERNATIONAL) 10 December 1992 see the whole document ---	1,2,4, 8-11
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May 1994

Date of mailing of the international search report

14. 06. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bernardo Noriega, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.

PCT/EP 94/00546

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9118, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E37, AN 91-127527 & JP,A,3 064 589 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL KK) 19 March 1991 see abstract</p> <p>-----</p>	<p>1,3,5,7, 8,11</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/00546

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0578305	12-01-94	AU-B- 4170693 CA-A- 2099513	13-01-94 07-01-94
EP-A-0480469	15-04-92	AU-A- 8575691 CA-A- 2053035	30-04-92 13-04-92
EP-A-0512590	11-11-92	SE-B- 468355 AU-B- 641858 AU-A- 1514892 AU-B- 4204393 CA-A- 2102713 EP-A- 0554965 JP-A- 5148785 SE-A- 9101300	21-12-92 30-09-93 11-03-93 21-10-93 31-10-92 11-08-93 15-06-93 31-10-92
WO-A-9221814	10-12-92	BE-A- 1004974 AU-A- 1877592 EP-A- 0587822	09-03-93 08-01-93 23-03-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deman internationale No

PCT/EP 94/00546

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 D21C9/16 D21C9/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 5 D21C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	EP,A,0 578 305 (SOLVAY INTEROX) 12 Janvier 1994 voir exemple 4 ---	1,3,5, 8-11
Y	EP,A,0 480 469 (REPAP TECHNOLOGIES INC.) 15 Avril 1992 voir revendications; exemples 7,9 ---	1,10,11
A	---	3,5,7-9
Y	EP,A,0 512 590 (EKA NOBEL AB) 11 Novembre 1992 cité dans la demande voir le document en entier ---	1,10,11
A	WO,A,92 21814 (INTEROX INTERNATIONAL) 10 Décembre 1992 voir le document en entier ---	1,2,4, 8-11
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 Mai 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14.05.94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bernardo Noriega, F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/EP 94/00546

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 9118, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E37, AN 91-127527 & JP,A,3 064 589 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL KK) 19 Mars 1991 voir abrégé </p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p> 1,3,5,7, 8,11 </p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux numéros de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 94/00546

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP-A-0578305	12-01-94	AU-B-	4170693	13-01-94
		CA-A-	2099513	07-01-94
EP-A-0480469	15-04-92	AU-A-	8575691	30-04-92
		CA-A-	2053035	13-04-92
EP-A-0512590	11-11-92	SE-B-	468355	21-12-92
		AU-B-	641858	30-09-93
		AU-A-	1514892	11-03-93
		AU-B-	4204393	21-10-93
		CA-A-	2102713	31-10-92
		EP-A-	0554965	11-08-93
		JP-A-	5148785	15-06-93
WO-A-9221814	10-12-92	SE-A-	9101300	31-10-92
		BE-A-	1004974	09-03-93
		AU-A-	1877592	08-01-93
		EP-A-	0587822	23-03-94